

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3536246 A1**

②1 Aktenzeichen: P 35 36 246.4
②2 Anmeldetag: 10. 10. 85
④3 Offenlegungstag: 16. 4. 87

⑤1 Int. Cl. 4:
C08 G 59/14

C 08 G 18/67
C 08 G 59/17
C 08 L 63/10
C 09 D 3/58
C 09 J 3/16
C 09 K 3/10

Beitragend

DE 3536246 A1

⑦1 Anmelder:

PCI Polychemie GmbH Augsburg, 8900 Augsburg,
DE

⑦4 Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von
Fischern, B., Dipl.-Ing., PAT.-ANW.; Nette, A.,
RECHTSANW., 8000 München

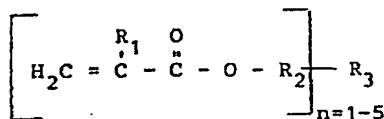
⑦2 Erfinder:

Psader, Josef, 8901 Neusäß, DE; Huber, Manfred;
Straßmeir, Petra, 8901 Königsbrunn, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Acryl- und Methacrylsäurederivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als
Flexibilisierungsmittel für Epoxidharzsysteme

Es werden neue Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



gezeigt, worin R₁, R₂, R₃ und n die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben. Die neuen Verbindungen sind als Flexibilisierungsmittel für Epoxidharzsysteme geeignet und bewirken in diesen eine innere Weichmachung. Gezeigt wird auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen.

DE 3536246 A1

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin bedeuten:

R_1 H oder CH_3 ,

$\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{O}-, -\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-, -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-, -\text{C}_4\text{H}_8\text{O}-, -\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}-, -\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}-$

und

R_3 einen Rest, der durch Umsetzung eines Acryl- oder Methacrylsäurehydroxy(C_{1-6})alkylesters mit einem bei Raumtemperatur flüssigen Isocyanat-Prepolymer mit 1 bis 5 freien Isocyanatgruppen erhalten wurde, wobei die Zahl der freien Isocyanatgruppen der Zahl n entspricht.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanat-Prepolymer, das in den Rest R_3 eingeht, ein Molekulargewicht von 400 bis 6000 hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein bei Raumtemperatur flüssiges Isocyanat-Prepolymer mit 1 bis 5 freien Isocyanatgruppen mit einem Acryl- oder Methacrylsäurehydroxy(C_{1-6})alkylester in stöchiometrischen Mengen umsetzt.

4. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Flexibilisierungsmittel für Epoxidharzsysteme in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das lösungsmittelfreie Epoxidharz.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Acrylsäure- bzw. Methacrylsäurederivate, die als reaktive Weichmacher für Epoxidharzsysteme verwendet werden können. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen.

Kalthärtende Epoxidharzsysteme werden in der Praxis zum Anstreichen, Beschichten, Injizieren, Versiegeln, Spachteln oder Verkleben eingesetzt und finden auch für den Korrosionsschutz oder als Mörtel und spritz- bzw. spachtelbare Fugenfüller Verwendung.

Bei den üblichen Formulierungen, die aus dem Epoxidharz und einem Härter bestehen, erhält man harte, spröde, starre und wasserdampfdichte Endprodukte. Diese Eigenschaften sind für zahlreiche Anwendungen nicht ausreichend. Deshalb ist es auch üblich, Epoxidharzsysteme mit Kohlenwasserstoffharzen, Weichmachern, Lösungsmitteln oder verkappten Isocyanaten zu vermischen, um dadurch die Flexibilität und die Schlagzähigkeit zu erhöhen.

Bei Verschneiden mit Kohlenwasserstoffharzen, Weichmachern und Lösungsmitteln besteht der erhebliche Nachteil, daß diese Produkte nicht mit dem Epoxidharzgerüst reagieren und eingebaut werden. Deshalb können diese Produkte im Laufe der Zeit auswandern, so daß die Flexibilität und Schlagzähigkeit verloren gehen. Beim Abmischen von Epoxidharzsystemen mit verkappten Isocyanaten muß man den hohen Rohstoffpreis berücksichtigen, sowie auch die bei der Reaktion freiwerdenden Spaltprodukte, die an die Umwelt abgegeben werden und gesundheitsschädlich sind. Außerdem benötigt man zusätzliche Katalysatoren.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Produkte zur Verfügung zu stellen, die als reaktive Weichmacher für Epoxidharzsysteme verwendet werden können.

Unter reaktiven Weichmachern werden dabei solche Produkte verstanden, die eine weichmachende Wirkung haben und in das Epoxidharzsystem dauerhaft durch chemische Reaktion eingebaut werden. Reaktive Weichmacher wirken daher in ähnlicher Form wie die sogenannten inneren Weichmacher, bei denen Monomere, die die innere Weichmachung bewirken, mit Monomeren, die ohne die innere Weichmachung harte und spröde Produkte ergeben, copolymerisiert werden.

Diese Aufgabe wird durch neue Acrylsäurederivate gemäß dem Patentanspruch 1 gelöst.

Es wurde Überraschenderweise gefunden, daß man durch Umsetzung eines Hydroxyalkylesters der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit einem Isocyanat-Prepolymer ein Produkt erhält, das in einem Epoxidharz-Amin-System (wobei das Amin auch als Härter bezeichnet wird) die Flexibilität, Schlagzähigkeit und Wasserdampfdurchlässigkeit deutlich verbessert. Die neuen als reaktive Weichmacher wirksamen Verbindungen haben gegenüber den bisher verwendeten bekannten Weichmachern bzw. Flexibilisatoren die folgenden Vorteile:

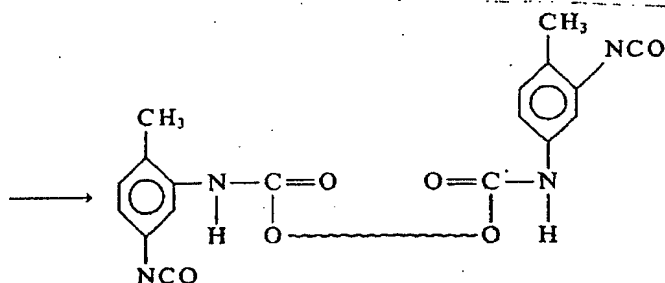
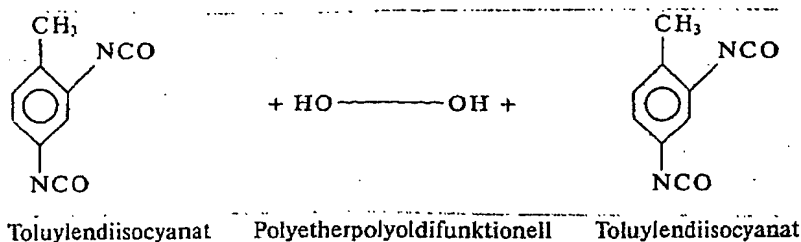
- sie lassen sich einfach aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten herstellen,
- es ist eine umweltfreundliche Produktion möglich,
- sie sind preislich gegenüber verkappten Isocyanaten günstiger,
- sie werden voll in das Epoxidharzsystem eingebaut,
- bei der Umsetzung im Epoxidsystem werden keine Spaltprodukte frei,
- man benötigt keinen zusätzlichen Katalysator,
- die neuen reaktiven Weichmacher können in einem breiten Bereich, der zwischen 1 und 80% liegt, einem Epoxidharz zugemischt werden.

Die neuen Verbindungen setzen sich aus einem Acryl- oder Methacrylsäurehydroxyalkylesterteil und einem mit der Hydroxygruppe umgesetzten Isocyanat-Prepolymer zusammen.

Geeignete Acryl- oder Methacrylsäurehydroxy(C_{1-6})alkylester, die in die neuen Produkte eingebaut und zu

deren Herstellung eingesetzt werden, sind β -Hydroxymethyl(meth)acrylat, β -Hydroxyethyl(meth)acrylat, β -Hydroxypropyl(meth)acrylat, β -Hydroxybutyl(meth)acrylat, β -Hydroxypentyl(meth)acrylat und β -Hydroxyhexyl(meth)acrylat.

Bei Raumtemperatur flüssige Isocyanat-Prepolymere, die für die Herstellung der neuen Verbindungen verwendet werden können, sind solche, wie sie auch für die Herstellung von Polyurethanen Verwendung finden. Ein Polymer wird nach dem folgenden Chemismus gebildet:



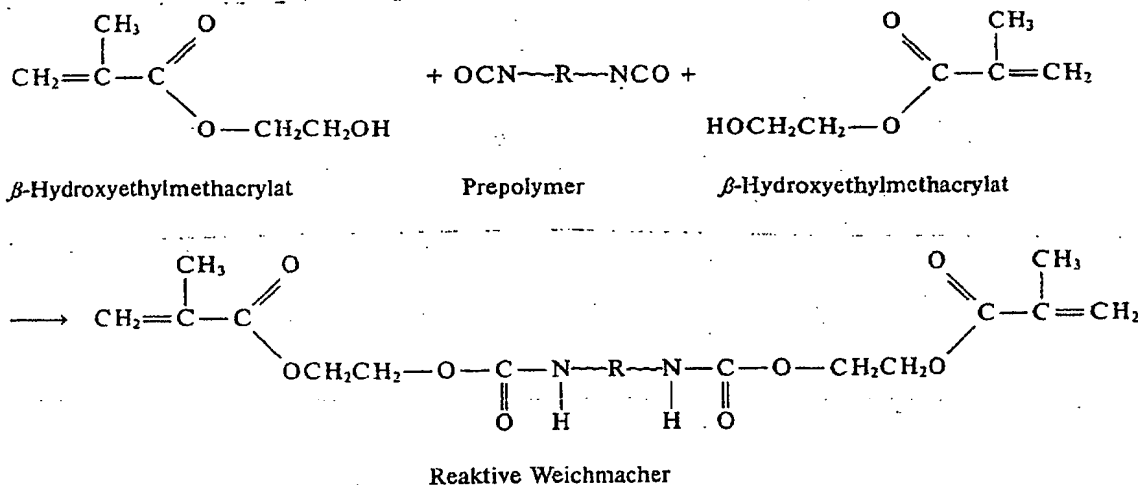
Diese Prepolymere können, je nach der Kettenlänge des verwendeten Polyetherpolyols und des verwendeten Isocyanats, variiert werden. Vorzugsweise hat jedoch der Rest R, der in die Verbindung der Formel (I) eingeht, ein Molekulargewicht von 400 bis 6000.

Die Herstellung der bei Raumtemperatur flüssigen Isocyanat-Prepolymeren erfolgt in an sich üblicher Weise durch intensives Vermischen des Polyetherpolyols mit der Isocyanatkomponente bei Raumtemperatur und anschließendes Erhitzen auf 80°C für drei Stunden.

Geeignete Prepolymere sind als Handelsprodukte auf dem Markt.

Damit die Umsetzung mit dem (Meth)acrylsäurehydroxy-(C₁₋₆)alkylester glatt abläuft und auch hinsichtlich der Eignung als Flexibilisierungsmittel für Epoxidharzsysteme, müssen die Isocyanat-Prepolymere bei Raumtemperatur flüssig sein. Sie haben vorzugsweise bei Raumtemperatur Viskositäten im Bereich von 1500 bis 8000 mPa · s.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen reaktiven Weichmacher wird das Prepolymer mit einem (Meth)acrylsäurehydroxy-(C₁₋₆)alkylester stöchiometrisch umgesetzt. Dies sieht formelmäßig wie folgt aus:



Die erfindungsgemäßen reaktiven Weichmacher sind aufgrund der reaktiven Doppelbindung aus dem Acrylsäurerest reaktiv und werden beim Abmischen in ein Epoxidharzsystem in dieses System eingebaut.

Bei der Verwendung als Flexibilisierungsmittel für Epoxidharzsysteme können die neuen reaktiven Weichmacher in einer Menge von 1 bis 80 Gew.%, bezogen auf das lösungsmittelfreie Epoxidharz, eingesetzt werden.

Als Epoxidharze, bei denen die innere Weichmachung unter Anwendung der erfindungsgemäßen Reaktivweichmacher erfolgen kann, kommen alle üblichen Epoxidharze in Frage, insbesondere das am häufigsten eingesetzte Produkt aus Epichlorhydrin und Bisphenol A. Auch die Härter, d. h. in der Regel Amine, sind die üblichen. Man muß das Epoxidharzsystem also selbst nicht grundsätzlich ändern, sondern braucht lediglich zu den bekannten Epoxidharzsystemen die neuen erfindungsgemäßen reaktiven Weichmacher in der beabsichtigten Menge zugeben.

In den nachfolgenden Beispielen wird zunächst die Herstellung der neuen reaktiven Weichmacher und dann deren Verwendung als Flexibilisierungsmittel für Epoxidharzsysteme beschrieben.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 1

(a) Herstellung des Isocyanat-Prepolymers

100,0 g eines Polyetherpolyols mit ca. 1,7% OH und 17,4 g Toluylendiisocyanat mit einem Gehalt an NCO-Gruppen von 48,2% werden 5 Minuten intensiv gemischt. Anschließend läßt man die Reaktanten unter Feuchtigkeitsschluß bei 80°C 3 Stunden miteinander reagieren, wobei man ein Prepolymer 1 erhält.

(b) Herstellung des Reaktivweichmachers

110,0 g gemäß (a) erhaltenen Prepolymers mit einem Isocyanatgruppengehalt von 3,2% NCO werden mit 11,0 g β -Hydroxyethylmethacrylat mit einem Hydroxylgruppengehalt von 13,1% OH intensiv vermischt. Anschließend läßt man, wiederum unter Feuchtigkeitsschluß, die Reaktanten 3 Stunden bei 80°C reagieren unter Erhalt des Reaktivweichmachers 1.

Analog wird in den nachfolgenden Herstellungsbeispielen gearbeitet.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 2

(a) 100,0 g des gleichen Polyetherpolyols wie im vorhergehenden Beispiel (1a) werden mit 28,0 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit einem Isocyanatgruppengehalt von 31,0% NCO vermischt und umgesetzt gelassen, unter Erhalt von 128,0 g Prepolymer 2.

(b) 120,0 g des Prepolymers 2 mit einem Isocyanatgruppengehalt von 3,4% NCO werden mit 13,0 g β -Hydroxyethylmethacrylat mit einem Hydroxylgruppengehalt von 13,1% OH wie vorher angegeben umgesetzt, unter Erhalt von 133,0 g des Reaktivweichmachers 2.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 3

(a) 100,0 g eines Polyetherpolyols mit ca. 3,5% OH und 57,6 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit einem Isocyanatgruppengehalt von 31% NCO werden fünf Minuten intensiv gemischt und umgesetzt gelassen, unter Erhalt von 157,6 g Prepolymer 3.

(b) 150,0 g des Prepolymers (3a) mit einem Isocyanatgruppengehalt von 3,1% NCO werden mit 15,0 g β -Hydroxyethylmethacrylat mit einem Hydroxylgruppengehalt von 13,1% OH wie vorher angegeben umgesetzt, unter Erhalt von 165,0 g des Reaktivweichmachers 3.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 4

(a) Verwendung eines Polyisocyanatprepolymers auf der Basis verstärkter Polyether und Isophorondiisocyanat mit einem Isocyanatgruppengehalt von ca. 4% NCO.

(b) 100,0 g des Prepolymers (4a) werden mit 11,0 g β -Hydroxyethylacrylat mit einem Hydroxylgruppengehalt von 13,1% OH wie vorher angegeben umgesetzt, unter Erhalt von 111,0 g des Reaktivweichmachers 4.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 5

(a) Verwendung eines Polyisocyanatprepolymers auf der Basis verstärkter Polyether und Isophorondiisocyanat mit einem Isocyanatgruppengehalt von ca. 4% NCO.

(b) 110,0 g des Prepolymers (5a) werden mit 10,3 g β -Hydroxypropylmethacrylat mit einem Hydroxylgruppengehalt von 11,8% OH wie vorher angegeben umgesetzt, unter Erhalt von 120,3 g des Reaktivweichmachers 5.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 6

(a) 100,0 g eines Polyetherpolyols mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,7% OH werden mit 22,2 g Isophorondiisocyanat mit einem Isocyanatgruppengehalt von ca. 37,8% NCO vermischt und umgesetzt gelassen, unter Erhalt von 122,2 g Prepolymer 6.

(b) 120,0 g des Prepolymers (6a) mit einem Isocyanatgruppengehalt von 3,5% NCO werden mit 13,0 g β -Hydroxyethylmethacrylat mit einem Hydroxylgruppengehalt von 13,1% OH wie vorher angegeben umgesetzt,

unter Erhalt von 133,0 g des Reaktivweichmachers 6.

ANWENDUNGSBEISPIEL 1

75,0 g eines unmodifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 182 bis 196 werden mit 25,0 g des Reaktivweichmachers 1 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 16,1 g eines Polyaminoamids mit einem H-Äquivalent von 39 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 24 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 2

50,0 g eines unmodifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 182 bis 196 werden mit 25,0 g des Reaktivweichmachers 1 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 11,7 g eines Polyaminoamids mit einem H-Äquivalent von 39 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 24 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 3

75,0 g eines unmodifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 182 bis 196 werden mit 25,0 g des Reaktivweichmachers 2 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 16,1 g eines Polyaminoamids mit einem H-Äquivalent von 39 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 24 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 4

50,0 g eines unmodifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 182 bis 196 werden mit 50,0 g des Reaktivweichmachers 2 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 11,7 g eines Polyaminoamids mit einem H-Äquivalent von 39 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 24 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 5

50,0 g eines modifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 190 bis 210 werden mit 50,0 g des Reaktivweichmachers 3 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 26,1 g eines hoch reaktiven Polyamines mit einem H-Äquivalent von 95 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 16 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 6

75,0 g eines modifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 190 bis 210 werden mit 25,0 g des Reaktivweichmachers 3 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 16,9 g eines hoch reaktiven Polyamines mit einem H-Äquivalent von 95 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 16 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 7

50,0 g eines modifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 190 bis 210 werden mit 50,0 g des Reaktivweichmachers 4 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 33,7 g eines modifizierten cycloaliphatischen Polyamines mit einem H-Äquivalent von 115 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 24 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 8

50,0 g eines modifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 190 bis 210 werden mit 50,0 g des Reaktivweichmachers 5 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 33,4 g eines modifizierten, beschleunigten cycloaliphatischen Polyamines mit einem H-Äquivalent von 115 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 20 Stunden.

ANWENDUNGSBEISPIEL 9

50,0 g eines modifizierten Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A mit einem EP-Äquivalent von 190 bis 210 werden mit 50,0 g des Reaktivweichmachers 6 vermischt und homogen verrührt. Dazu werden 11,3 g eines Polyaminoamids mit einem H-Äquivalent von 39 eingemischt.

Das Produkt härtete innerhalb 24 Stunden.

Die in den voranstehenden Anwendungsbeispielen 1 bis 9 angegebenen Mischungen wurden unter anderem für die Herstellung von Prismen $1 \times 4 \times 16$ cm verwendet, an denen nach der Aushärtung der Elastizitätsmodul gemessen wurde. Zum Vergleich wurden die Anwendungsbeispiele 1 bis 9 ohne Zugabe des reaktiven Weichmachers durchgeführt und aus den so hergestellten Mischungen die Nullwerte ermittelt. Aus der nachstehenden

Tabelle geht der Flexibilisierungseffekt der einzelnen reaktiven Weichmacher, der sich gegenüber dem Nullwert in niedrigeren Werten für den Elastizitätsmodul nachweisen läßt, deutlich hervor.

TABELLE

E-Modul-Werte der Anwendungsbeispiele 1 bis 9 im Vergleich mit Nullwerten ohne reaktiven Weichmacher

Elastizitätsmodul N/mm² (gemessen an Prismen 1 × 4 × 16 cm)

10	<u>Nullwert der Beispiele 1 — 4 ohne Reaktivweichmacher</u>	5400
	Beispiel 1	1800
	Beispiel 2	1500
	Beispiel 3	2500
	Beispiel 4	2300
15	<u>Nullwert der Beispiele 5 und 6 ohne Reaktivweichmacher</u>	6000
	Beispiel 5	2500
	Beispiel 6	2500
	<u>Nullwert der Beispiele 7 und 8 ohne Reaktivweichmacher</u>	4800
	Beispiel 7	1700
20	Beispiel 8	1700
	<u>Nullwert des Beispiels 9 ohne Reaktivweichmacher</u>	4900
	Beispiel 9	1800

Selbstverständlich kann man die Epoxidharze mit den reaktiven Weichmachern auch in Gegenwart von anderen üblichen Additiven, beispielsweise Füllstoffen, umsetzen.